l-Typ-Dubletts der isotopen HCN-Molekeln

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von

Thoms Törring

aus Kiel

~~1960~~
1961

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

1. Referent: Professor Dr. R. HONERJÄGER

2. Referent: Professor Dr. H. LASSEN

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Feb. 1961

Tag der Promotion: 27. Feb. 1961

R UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus

Zeitschrift für Physik, Bd. 161, S. 179—189 (1961)

Springer-Verlag Berlin · Göttingen · Heidelberg

Zeitschrift für Physik 161, 179–189 (1961)

Aus dem II. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin

l-Typ-Dubletts der isotopen HCN-Molekeln*

Von

T. Törring

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 15. September 1960)

37 neue l-Typ-Dublett-Übergänge wurden an den isotopen HCN-Molekeln im Frequenzbereich von 6500 bis 26000 MHz gefunden. Die Meßwerte wurden mit den aus der Theorie von Nielsen[4] berechneten Werten verglichen. Es ergab sich, daß die Aufspaltungskonstante durch ein Glied $q_0'(v_2+1)$ ergänzt werden muß. Die Konstante q_0' wurde experimentell ermittelt. Ihr Auftreten läßt sich qualitativ aus der Anharmonizität des Knickschwingungspotentials und dem Einfluß der Schwingung auf die Rotationskonstante verstehen. Für die Übergänge bei $v_2=3$ und $v_2=5$ weicht die J-Abhängigkeit von der bekannten Form ab.

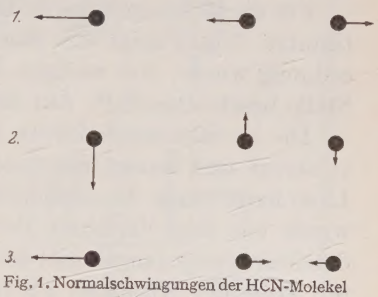

Fig. 1. Normalschwingungen der HCN-Molekel (nach [20], S. 174)

I. Einleitung

Bei dreiatomigen linearen Molekeln kommt es bei angeregter entarteter 2. Normalschwingung (vgl. Fig. 1 „Knickschwingung") infolge von Coriolis-Kräften zu einer Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation. Diese führt zu einer Aufspaltung der Rotations-Schwingungsterme in ein Dublett. Herzberg[1] hat diesen Effekt zuerst an den Infrarotspektren von HCN und CO_2 beobachtet und den Namen l-Typ-Dubletts vorgeschlagen. H. H. Nielsen u. Mitarb.[2–5] gaben in einer Reihe von Arbeiten eine allgemeine Theorie der Rotations-Schwingungs-Wechselwirkung, aus der für den speziellen Fall dreiatomiger linearer Molekeln für die l-Typ-Aufspaltung folgt:

$$\nu = q_0(v_2+1)\,J(J+1)\,. \tag{1}$$

Die Quantenzahl J beschreibt den Rotationszustand der Molekel; v_2 ist die Quantenzahl für die Knickschwingung. Eine Berechnung der q_0-Werte ergibt, daß nur beim HCN die Aufspaltung so groß ist, daß direkte

* D 188.

[1] Herzberg, G.: Rev. Mod. Phys. **14**, 219 (1942).
[2] Nielsen, H.H.: Phys. Rev. **60**, 794 (1941).
[3] Nielsen, H.H.: Phys. Rev. **68**, 181 (1945).
[4] Nielsen, H.H.: Rev. Mod. Phys. **23**, 90 (1951).
[5] Nielsen, H.H., and G. Amat: J. Phys. Radium **15**, 601 (1954).

Übergänge zwischen den Aufspaltungskomponenten ins Mikrowellengebiet fallen. Sie sind dort mit großer Genauigkeit meßbar. Bei allen anderen Molekeln ist die Aufspaltung so klein, daß sie im Mikrowellengebiet nur als Feinstruktur der Rotationsübergänge in Erscheinung tritt. Für eine genaue Prüfung der Theorie sind deshalb Messungen an den isotopen HCN-Molekeln besonders gut geeignet. Es liegen bisher eine ganze Anzahl von Messungen am $HC^{12}N^{14}$ und $DC^{12}N^{14}$ [6–14] für den ersten angeregten Knickschwingungszustand $v_2=1$ vor. Die Messungen zeigen, daß in beiden Fällen die Theorie einen zu kleinen q_0-Wert liefert.

Im folgenden wird die l-Typ-Aufspaltung bei weiteren isotopen Molekeln ($HC^{13}N^{14}$, $HC^{12}N^{15}$, $DC^{13}N^{14}$ und $DC^{12}N^{15}$) und bei höher angeregter Knickschwingung ($v_2=3$ und 5) untersucht.

II. Experimentelles

Für die Messungen wurde das Mikrowellenspektrometer des Institutes benutzt. Fig. 2 zeigt das Blockschaltbild des Spektrometers. Die Anordnung wurde, von wenigen Änderungen abgesehen, schon an anderer Stelle beschrieben[15, 16]. Auf diese Beschreibung sei hier verwiesen.

Die zu messenden Linien lagen über einen weiten Frequenzbereich verstreut und waren meist recht schwach. Die schwächste gemessene Linie hatte einen Absorptionskoeffizienten $\gamma_{max}=1\cdot10^{-9}\,cm^{-1}$. Deshalb wurde von dem Verfahren der Frequenzvervielfachung durch Kristalldetektoren abgegangen und der Frequenzbereich von 6500 bis 26000 MHz mit Hilfe der Klystrons 2K44, 2K39, X13, X12, QK306 und 2K33 lückenlos überdeckt. Als Empfangsdetektoren dienten Siliziumdetektoren 1N23E; oberhalb von 17500 MHz wurden Detektoren des Typs 1N26 verwendet.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur und teilweise, um die Knickschwingung der Molekel stärker anzuregen, bei Temperaturen von etwa 300° C durchgeführt. Für die Messungen bei Zimmertemperatur wurde eine konventionelle Stark-Zelle verwendet, bei der die Stark-

[6] SHULMAN, R.G., and C.H. TOWNES: Phys. Rev. **77**, 421 (1950).

[7] SHULMAN, R.G., and C.H. TOWNES: Phys. Rev. **78**, 347 (1950).

[8] WEATHERLY, T.L., E.R. MANRING and D. WILLIAMS: Phys. Rev. **85**, 717 (1952).

[9] WEATHERLY, T.L., and D. WILLIAMS: Phys. Rev. **87**, 517 (1952).

[10] WESTERCAMP, J.F.: Phys. Rev. **93**, 716 (1954).

[11] COLLIER, R.J.: Phys. Rev. **95**, 1201 (1954).

[12] MIYAHARA, A., H. HIRAKAWA and K. SHIMODA: J. Phys. Soc. Japan **11**, 335 (1956).

[13] YARMUS, L.: Phys. Rev. **104**, 365 (1956).

[14] TÖRRING, T.: Diplomarbeit II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, 1958.

[15] FITZKY, H.G.: Z. Physik **151**, 351 (1958).

[16] FITZKY, H.G., R. HONERJÄGER u. W. WILKE: Z. Physik **149**, 471 (1957).

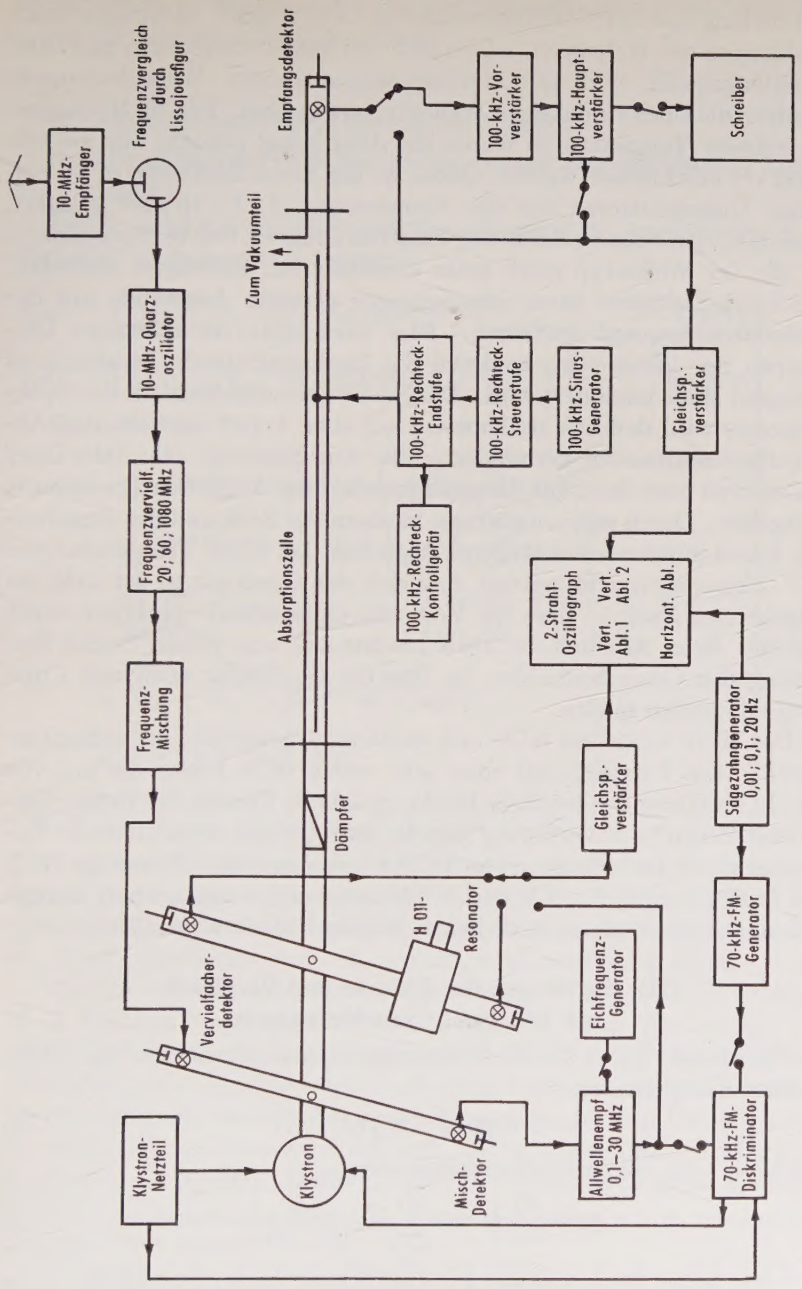

Fig. 2. Blockschaltbild des 100 kHz-Stark-Effekt-Spektrometers

Elektrode in durchgehenden Teflonstreifen gelagert war. Die Zelle war 370 cm lang und hatte die Innenmaße $10{,}2 \times 22{,}8$ mm². Störungen durch Umklappen des Wellentyps traten auch bei hohen Frequenzen nicht auf. Strahlungsquelle und Detektorhalterungen hatten Wellenleiterquerschnitte, die einen eindeutigen Wellentyp erzwangen. Für die Messungen bei höheren Temperaturen wurde die Anordnung benutzt, wie sie von FITZKY[15] beschrieben wurde. Dabei ist die Stark-Elektrode in 10 einzelnen Quarzisolatoren mit den Abmessungen $2 \times 5 \times 10$ mm³ gelagert. Diese nicht ganz starre Halterung kann dazu führen, daß bei Frequenzen, für die der Wellentyp nicht mehr eindeutig ist, Störungen auftreten. Die Stark-Elektrode kann Schwingungen geringer Amplitude mit der Modulationsfrequenz ausführen. Dies verursacht ein teilweises Umklappen des Wellentyps, wodurch die hindurchtretende Strahlung in geringem Maße moduliert wird. Die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers wird dadurch stellenweise auf etwa $1 \cdot 10^{-8}$ cm^{-1} für den Absorptionskoeffizienten vermindert. Für den Nachweis sehr schwacher Linien muß man dann auf Absorptionszellen mit kleinerem Querschnitt übergehen. Durch sehr sorgfältiges Säubern der Zelle und des umgebenden Edelstahlrohres und längeres Ausheizen bei einer Temperatur von 450° C konnte erreicht werden, daß sich der Gasdruck in der Zelle im aufgeheizten Zustand über die Zeit von einer Stunde praktisch nicht änderte. Beim Arbeiten mit DCN machte sich eine relativ rasche Zersetzung des Gases bemerkbar, so daß die Gasfüllung etwa alle 5 min erneuert werden mußte.

Das HCN wurde aus KCN und verdünnter Schwefelsäure selbst hergestellt. Ein Vergleich mit einer sehr reinen HCN-Probe, die uns von der II. Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin* zur Verfügung gestellt wurde, ergab keine störende Beimischung von Fremdgasen. Das DCN wurde in gleicher Weise aus KCN und D_2SO_4 hergestellt. C^{13} und N^{15} konnten nicht angereichert werden und waren nur in ihrer natürlichen Konzentration vorhanden.

III. Ergebnisse der Theorie und Vergleich mit den bisherigen Messungen

Die Theorie liefert für die Übergangsfrequenzen zwischen den l-Typ-Dublett-Komponenten:

$$\nu = q_0 (v_2 + 1)\, J(J+1)\,. \tag{1}$$

Für $|l| = 1$ ist die Aufspaltungskonstante:

$$q_0 = \frac{B_e^2}{\omega_2} \left\{ 1 + 4 \sum_{i=1,3} \xi_{2i}^2 \frac{\omega_2^2}{\omega_i^2 - \omega_2^2} \right\}. \tag{2}$$

* Wir danken Herrn Professor Dr. P. W. SCHENK für seine freundliche Unterstützung.

l ist die Quantenzahl des aus der Knickschwingung resultierenden Drehimpulses in Richtung der Kernverbindungsachse. Zwischen l und v_2 besteht folgender Zusammenhang:

$$l = v_2, v_2 - 2, \ldots, -v_2 \tag{3}$$

B_e = Rotationskonstante der starren Molekel.

ω_i = Frequzenz der i-ten Normalschwingung für infinitesimale Amplituden.

Die ξ_{2i} sind Coriolis-Kopplungskonstanten. Sie wurden von A. H. NIELSEN[17] berechnet und lauten:

$$\left.\begin{aligned}
\xi_{21} &= -\left(\frac{m_1 m_3}{(m_1+m_3)\,I_{xx}}\right)^{\frac{1}{2}}(z_1^e - z_3^e)\cos\gamma + \left(\frac{m_2(m_1+m_2+m_3)}{(m_1+m_3)\,I_{xx}}\right)^{\frac{1}{2}} z_2^e \sin\gamma \\
\xi_{23} &= +\left(\frac{m_1 \cdot m_3}{(m_1+m_3)\,I_{xx}}\right)^{\frac{1}{2}}(z_1^e - z_3^e)\sin\gamma + \left(\frac{m_2(m_1+m_2+m_3)}{(m_1+m_3)\,I_{xx}}\right)^{\frac{1}{2}} z_2^e \cos\gamma.
\end{aligned}\right\}$$

Es bedeuten:

$$\left.\begin{aligned}
\sin\gamma &= +\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1 \pm \left\{\frac{(k_1-k_3)^2}{4k_4^2+(k_1-k_3)^2}\right\}^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}} \\
\cos\gamma &= +\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1 \mp \left\{\frac{(k_1-k_3)^2}{4k_4^2+(k_1-k_3)^2}\right\}^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}},
\end{aligned}\right\} \quad (4)^{\star}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\left.\begin{matrix}\text{oberes}\\ \text{unteres}\end{matrix}\right\} \text{Vorzeichen für} \left\{\begin{matrix} k_4 \cdot (k_1 - k_3) < 0 \\ k_4 \cdot (k_1 - k_3) > 0, \end{matrix}\right. \\
k_1 &= \frac{m_1+m_3}{m_1 \cdot m_3}\left\{\frac{K_1 m_3^2}{(m_1+m_3)^2} + \frac{K_2 m_1^2}{(m_1+m_3)^2}\right\} \\
k_3 &= \frac{m_1+m_2+m_3}{(m_1+m_3)\,m_2}\{K_1+K_2\} \\
k_4 &= \left(\frac{m_1+m_2+m_3}{m_1 \cdot m_2 \cdot m_3}\right)^{\frac{1}{2}}\left\{\frac{K_1 m_3}{m_1+m_3} - \frac{K_2 m_1}{m_1+m_3}\right\}.
\end{aligned}\right\}$$

z_1^e, z_2^e, z_3^e sind die Koordinaten der ruhenden Kerne im Schwerpunktsystem, m_1, m_2 und m_3 sind ihre Massen (vgl. Fig. 3). I_{xx} ist das Trägheitsmoment der Molekel bezüglich einer Schwerpunktsachse senkrecht zur Kernverbindungsachse. K_1 und K_2 sind Kraftkonstanten.

Bei den vorliegenden Berechnungen des q_0-Wertes für $HC^{12}N^{14}$ durch H. H. NIELSEN[18] und für $HC^{12}N^{14}$ und $DC^{12}N^{14}$ durch WEATHERLY und WILLIAMS[9] wurde die Rotationskonstante für den Schwingungsgrundzustand B_0 statt B_e verwendet. Außerdem wurden statt der Frequenzen für infinitesimale Amplituden ω_i die Frequenzen für den Übergang vom Schwingungsgrundzustand $v_2 = 0$ zum ersten angeregten Schwingungszustand $v_2 = 1$ benutzt. Dadurch ergeben sich etwas zu große q_0-Werte.

* Die hier angegebenen Ausdrücke weichen von denen bei A. H. NIELSEN[17] ab, da einige Fehler berichtigt wurden.

[17] NIELSEN, A. H.: J. Chem. Phys. **11**, 161 (1943).

[18] NIELSEN, H. H.: Phys. Rev. **78**, 296 (1950).

Wir haben deshalb die Berechnungen noch einmal durchgeführt für die isotopen Molekeln $HC^{12}N^{14}$, $HC^{13}N^{14}$, $HC^{12}N^{15}$, $DC^{12}N^{14}$, $DC^{13}N^{14}$ und $DC^{12}N^{15}$. Die in die Rechnung eingehenden Konstanten wurden entnommen aus den Messungen von ALLEN, TIDWELL und PLYLER[19] für $HC^{12}N^{14}$ und $DC^{12}N^{14}$. Für die anderen Isotopenkombinationen wurden die Frequenzen für infinitesimale Amplituden ω_i und die B_e-Werte unter der Annahme gleichbleibender Kraftkonstanten und Atomabstände aus denen für $HC^{12}N^{14}$ berechnet[20]. In Tabelle 1 sind die berechneten q_0-Werte zusammengestellt. Die Tabelle 2 enthält die Meßergebnisse am $HC^{12}N^{14}$ und $DC^{12}N^{14}$ [6–14]. Beim $DC^{12}N^{14}$ ergaben die eigenen Messungen

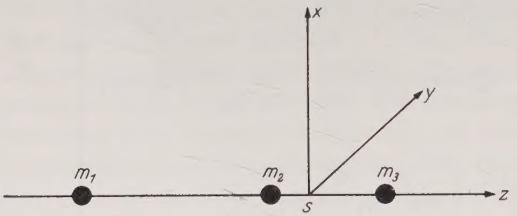

Fig. 3. Lage der Massen m_1, m_2 und m_3 im Schwerpunktsystem (vgl. Text)

Tabelle 1

Molekel	Berechneter q_0-Wert [MHz]
$HC^{12}N^{14}$	108,8
$HC^{13}N^{14}$	104,3
$HC^{12}N^{15}$	102,6
$DC^{12}N^{14}$	90,66
$DC^{13}N^{14}$	88,5
$DC^{12}N^{15}$	85,3

Tabelle 2

Molekel	J	ν (frühere Arbeiten) [MHz]	ν (diese Arbeit) [MHz]	$q = \frac{\nu}{J(J+1)(v_2+1)}$ [MHz]	γ_{max} (20° C) [cm^{-1}]
	1	448,947		112,2368	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$
	2	1346,758		112,2298	$7{,}1 \cdot 10^{-8}$
	3	2693,349		112,2229	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$
	4	4488,475		112,2119	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$
	5	6731,881	$6731{,}90 \pm 0{,}03$	112,1980	$7{,}5 \cdot 10^{-7}$
$HC^{12}N^{14}$	6	9423,3	$9423{,}32 \pm 0{,}02$	112,1824	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$
($v_2 = 1$)	7	12562,32	$12562{,}32 \pm 0{,}03$	112,1636	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$
	8	16148,55	$16148{,}55 \pm 0{,}05$	112,1427	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$
	9	20181,4	$20181{,}40 \pm 0{,}05$	112,1189	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$
	10	24660,4	$24660{,}37 \pm 0{,}05$	112,0926	$3{,}1 \cdot 10^{-6}$
	11	29585,1		112,0648	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$
	12	34953,5		112,0304	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$
	4	$3722{,}98 \pm 0{,}02$		93,0745	$5{,}7 \cdot 10^{-7}$
	5	$5583{,}85 \pm 0{,}02$		93,0642	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$
	6	$7816{,}20 \pm 0{,}02$	$7816{,}16 \pm 0{,}02$	93,0500	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
$DC^{12}N^{14}$	7		$10419{,}81 \pm 0{,}03$	93,0340	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$
($v_2 = 1$)	8		$13394{,}37 \pm 0{,}04$	93,0165	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$
	9		$16739{,}35 \pm 0{,}05$	92,9964	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$
	10	20454,58	$20454{,}40 \pm 0{,}05$	92,9745	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$
	11	24539,20	$24538{,}92 \pm 0{,}05$	92,9505	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$
	12	28992,55		92,9248	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$

[19] ALLEN, H.C., E.D. TIDWELL and E.H. PLYLER: J. Chem. Phys. **25**, 302 (1956).

[20] HERZBERG, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure II. New York: D. Van Nostrand Comp. Inc. 1956.

für $J=10$ und 11 geringe Abweichungen gegenüber den früheren Messungen. Die gemessenen Aufspaltungskonstanten q weisen einen geringen Gang mit J auf. WESTERCAMP[10] sowie MIYAHARA, HIRAKAWA und SHIMODA[12] haben diese Abhängigkeit durch den Einfluß von Zentrifugalkräften auf die Rotationskonstante gedeutet und folgendermaßen empirisch berücksichtigt:

$$\left.\begin{aligned} \nu &= q(v_2+1)\,J(J+1) \\ q &= q_0 - aJ(J+1)\,. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Man erhält:

$$q(\mathrm{HC^{12}N^{14}}) = 112{,}239 - 0{,}001333\,J(J+1)\,\mathrm{MHz}, \tag{6}$$

$$q(\mathrm{DC^{12}N^{14}}) = 93{,}096 - 0{,}00110\,J(J+1)\,\mathrm{MHz}. \tag{7}$$

H. H. NIELSEN[5] hat diese Deutung bestätigt und die Konstante a aus seiner Theorie quantitativ befriedigend abgeleitet. Allerdings mußte dabei die Rechnung schon bis zur 4. Näherung durchgeführt werden.

Vergleicht man die so gewonnenen q_0-Werte mit den berechneten, so stellt man fest, daß die Rechnung Werte liefert, die etwa 3% zu klein sind. Das ist aus den Fehlergrenzen der in die Rechnung eingehenden Konstanten nicht zu erklären. Es ist zu vermuten, daß diese Abweichungen durch die Anharmonizität des Knickschwingungspotentials und die Abhängigkeit der Rotationskonstanten vom Schwingungszustand der Molekel hervorgerufen werden. Beides ergibt Korrekturen in der richtigen Richtung.

IV. Neue Ergebnisse an den Molekeln $HC^{13}N^{14}$, $HC^{12}N^{15}$, $DC^{13}N^{14}$ und $DC^{12}N^{15}$ für $v_2=1$

Durch die Messungen an den isotopen Molekeln $HC^{13}N^{14}$, $HC^{12}N^{15}$, $DC^{13}N^{14}$ und $DC^{12}N^{15}$ sollte festgestellt werden, ob auch für diese Isotopenkombinationen eine gleichsinnige Abweichung der gemessenen von den berechneten q_0-Werten vorliegt.

C^{13} ist in natürlicher Konzentration zu 1,12% und N^{15} zu 0,38% enthalten. Es ergeben sich also Absorptionskoeffizienten, die zwei bis drei Zehnerpotenzen niedriger sind als beim $HC^{12}N^{14}$ bzw. $DC^{12}N^{14}$. Ein Aufheizen der Absorptionszelle bringt, wie die Rechnung zeigt, keine Erhöhung des Absorptionskoeffizienten (vgl. Fig. 4). Zwar nimmt die Zahl der Molekeln im Schwingungszustand $v_2=1$ mit der Temperatur etwas zu, jedoch verringert sich die Besetzung der betrachteten Rotationsniveaus, so daß der Absorptionskoeffizient zwischen 0 und 300° C fast konstant bleibt.

Es konnten alle Absorptionslinien, die im Bereich zwischen 6500 und 26000 MHz erwartet wurden, gemessen werden. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse. Für die Aufspaltungskonstanten folgt:

$$q(HC^{13}N^{14}) = 107{,}419 - 0{,}001\,22\,J(J+1)\ \text{MHz}, \tag{8}$$

$$q(HC^{12}N^{15}) = 105{,}970 - 0{,}001\,21\,J(J+1)\ \text{MHz}, \tag{9}$$

$$q(DC^{13}N^{14}) = 91{,}147 - 0{,}001\,04\,J(J+1)\ \text{MHz}, \tag{10}$$

$$q(DC^{12}N^{15}) = 88{,}040 - 0{,}001\,01\,J(J+1)\ \text{MHz}. \tag{11}$$

Bei allen vier Molekeln liegt der gemessene q_0-Wert ebenfalls etwa 3% über dem berechneten. Die J-Abhängigkeit der Aufspaltungskonstanten ist bei allen Molekeln vorhanden und von der erwarteten Größenordnung.

Tabelle 3

Molekel	J	ν [MHz]	$q = \frac{\nu}{J(J+1)(v_2+1)}$ [MHz]	γ_{max} (20° C) [cm^{-1}]
$HC^{13}N^{14}$ ($v_2=1$)	6	9018,87 ± 0,05	107,3675	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$
	7	12023,25 ± 0,05	107,3504	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$
	8	15455,64 ± 0,1	107,3308	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$
	9	19315,70 ± 0,1	107,3094	$2{,}9 \cdot 10^{-8}$
	10	23602,60 ± 0,1	107,2845	$3{,}4 \cdot 10^{-8}$
$HC^{12}N^{15}$ ($v_2=1$)	6	8897,20 ± 0,1	105,919	$4{,}2 \cdot 10^{-9}$
	7	11861,0 ± 0,1	105,902	$6{,}0 \cdot 10^{-9}$
	8	15247,1 ± 0,2	105,883	$8{,}0 \cdot 10^{-9}$
	9	19055,4 ± 0,3	105,863	$9{,}9 \cdot 10^{-9}$
	10	23284,1 ± 0,3	105,837	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$
$DC^{13}N^{14}$ ($v_2=1$)	6	7652,70 ± 0,05	91,1036	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
	7	10201,95 ± 0,05	91,0888	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$
	8	13114,35 ± 0,1	91,0719	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$
	9	16389,63 ± 0,1	91,0535	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$
	10	20027,10 ± 0,1	91,0323	$4{,}5 \cdot 10^{-8}$
	11	24026,60 ± 0,1	91,0098	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$
$DC^{12}N^{15}$ ($v_2=1$)	6	7391,80 ± 0,1	87,998	$5{,}5 \cdot 10^{-9}$
	7	9854,15 ± 0,1	87,983	$7{,}7 \cdot 10^{-9}$
	8	12667,25 ± 0,1	87,967	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$
	9	15830,90 ± 0,1	87,949	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$
	10	19344,30 ± 0,1	87,929	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$
	11	23207,45 ± 0,2	87,907	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$

V. Meßergebnisse am $HC^{12}N^{14}$ und $DC^{12}N^{14}$ für $v_2 = 3$ und 5

Der Grund für die festgestellten Abweichungen wurde in der Anharmonizität des Potentials für die Knickschwingung und in der Abhängigkeit der Rotationskonstanten vom Schwingungszustand der Molekel vermutet. Wenn das zutrifft, sollten diese Abweichungen bei höheren

Werten von v_2 größer sein. Messungen von l-Typ-Dublett-Übergängen bei Schwingungszuständen $v_2 > 1$ können hierüber Aufschluß geben. Eine solche Prüfung stand bis jetzt aus. Zwar haben SHULMAN und TOWNES[6] am OCS die Aufspaltung auch für $v_2 = 3$ gemessen, jedoch tritt die Aufspaltung dort nur als Feinstruktur der Rotationsübergänge in Erscheinung, so daß die Meßgenauigkeit nicht ausreichte, um einen Effekt dieser Größenordnung festzustellen. Es wurden deshalb am $HC^{12}N^{14}$ und $DC^{12}N^{14}$ Messungen der l-Typ-Dublett-Übergänge bei $v_2 = 3$ vorgenommen. Die zu erwartenden Absorptionskoeffizienten liegen bei einigen $10^{-9}\,cm^{-1}$ für $HC^{12}N^{14}$. Durch Aufheizen der Absorptionszelle kann dieser Wert um den Faktor 10 vergrößert werden (vgl. Fig. 4). Diese Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten kann auch dazu benutzt werden, sicherzustellen, daß es sich bei den beobachteten Übergängen wirklich um Übergänge mit $v_2 = 3$ handelt. Es wurden alle Linien zunächst bei Zimmertemperatur gemessen und diese Messungen dann bei etwa 300° C wiederholt. Die erwartete Verstärkung der Absorption wurde festgestellt. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse. Aus ihnen ergeben sich folgende Werte für die Aufspaltungskonstanten:

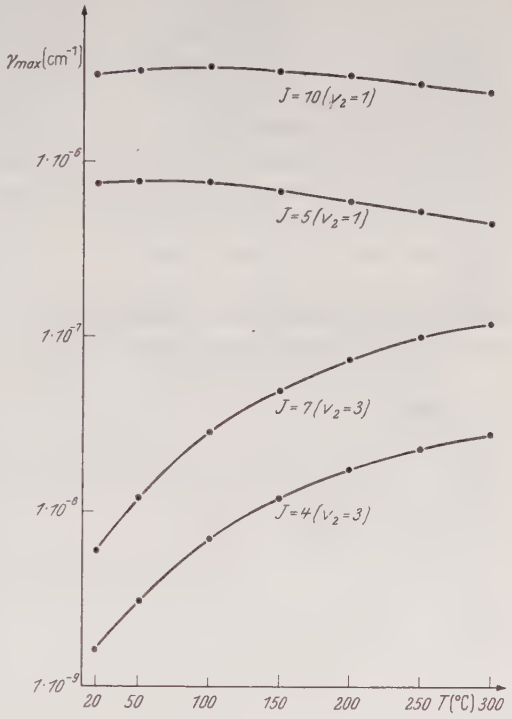

Fig. 4. Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten für die l-Typ-Dublett-Übergänge mit $v_2 = 1$ und 3 am $HC^{12}N^{14}$

$$q(HC^{12}N^{14}) = 115{,}558 - 0{,}001\,333\,J(J+1) - 7 \cdot 10^{-6} J^2(J+1)^2\,\text{MHz}, \quad (12)$$

$$q(DC^{12}N^{14}) = 95{,}457 - 0{,}001\,10\,J(J+1) - 1{,}2 \cdot 10^{-5} J^2(J+1)^2\,\text{MHz}. \quad (13)$$

Wie vermutet, vergrößert sich die Abweichung des gemessenen vom berechneten q_0-Wert mit v_2. Es wurde deshalb versucht, die Gl. (5) durch ein Glied proportional zu (v_2+1) zu erweitern:

$$q = q_0 + q_0'(v_2+1) - aJ(J+1) - \cdots. \quad (14)$$

Tabelle 4

Molekel	J	ν [MHz]	$q = \frac{\nu}{J(J+1)(v_2+1)}$ [MHz]	γ_{max} (20° C) [cm^{-1}]	γ_{max} (300° C) [cm^{-1}]
$HC^{12}N^{14}$ ($v_2=3$)	4	9242,20 ± 0,1	115,528	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$
	5	13861,45 ± 0,1	115,512	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$
	6	19402,20 ± 0,1	115,489	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$
	7	25863,35 ± 0,1	115,461	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
$DC^{12}N^{14}$ ($v_2=3$)	4	7634,45 ± 0,1	95,431	$9,7 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$
	5	11449,55 ± 0,1	95,413	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$
	6	16025,35 ± 0,1	95,389	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
	7	21360,15 ± 0,1	95,358	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
$HC^{12}N^{14}$ ($v_2=5$)	3	8557,50 ± 0,1	118,854		$1,0 \cdot 10^{-9}$
	4	14224,60 ± 0,1	118,538		$2,2 \cdot 10^{-9}$
$DC^{12}N^{14}$ ($v_2=5$)	3	7050,92 ± 0,1	97,929		$4,4 \cdot 10^{-9}$
	4	11680,55 ± 0,1	97,338		$8,8 \cdot 10^{-9}$

Aus den gemessenen Aufspaltungen für $v_2=1$ und $v_2=3$ kann man die Konstanten q_0 und q_0' berechnen. Man erhält:

$$\left.\begin{aligned} &q_0(HC^{12}N^{14}) \\ &\quad = 108{,}920\ \text{MHz}, \\ &q_0'(HC^{12}N^{14}) \\ &\quad = 1{,}6595\ \text{MHz}, \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

$$\left.\begin{aligned} &q_0(DC^{12}N^{14}) \\ &\quad = 90{,}735\ \text{MHz}, \\ &q_0'(DC^{12}N^{14}) \\ &\quad = 1{,}1805\ \text{MHz}. \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

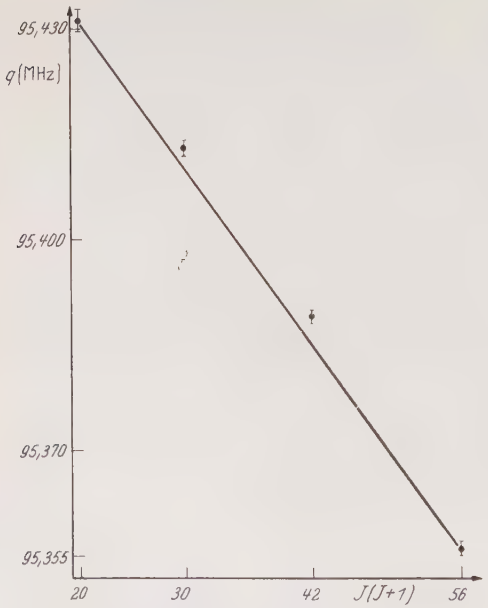

Fig. 5. J-Abhängigkeit der Aufspaltungskonstanten q für den Knickschwingungszustand $v_2=3$ am $DC^{12}N^{14}$

Die Übereinstimmung der so gefundenen q_0-Werte mit den berechneten Werten ist sehr gut. Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen, die durch die Ungenauigkeit der in die Rechnung eingehenden Konstanten bedingt werden. Das Auftreten und die Größe von q_0' folgen möglicherweise aus der Nielsenschen Theorie, wenn man noch höhere Näherungen berücksichtigt.

Eine Besonderheit zeigt auch die J-Abhängigkeit der Aufspaltungskonstanten bei den Übergängen mit $v_2=3$. In Fig. 5 ist q über $J(J+1)$ aufgetragen. Die Abweichung von einem linearen Zusammenhang, wie er bei den Übergängen mit $v_2=1$ beobachtet wurde, liegt außerhalb der Fehlergrenzen der Messung. Man kann die Meßergebnisse durch die Ausdrücke (12) und (13) empirisch darstellen.

Bei einer Temperatur von 300° C wurden am $HC^{12}N^{14}$ und $DC^{12}N^{14}$ noch je zwei weitere Linien gemessen (vgl. Tabelle 4). Aus der Temperaturabhängigkeit ihres Absorptionskoeffizienten und ihren Frequenzen wurde geschlossen, daß es sich um l-Typ-Dublett-Übergänge bei $v_2=5$ handelt. Die große Änderung der Aufspaltungskonstanten mit J läßt vermuten, daß man zur Beschreibung dieser Abhängigkeit Glieder mit noch höheren Potenzen von $J(J+1)$ benutzen muß, als das bei den Übergängen mit $v_2=3$ nötig war. Eine einfache Erklärung für dieses anomale Verhalten konnten wir nicht finden. Da sich die genaue Form der J-Abhängigkeit der Aufspaltungskonstanten aus nur je zwei Messungen nicht ermitteln läßt, kann man auch den q_0-Wert aus den Messungen nicht bestimmen. Wahrscheinlich ist es nötig, die Gl. (5) noch um ein weiteres Glied $q_0'' \cdot (v_2+1)^2$ zu erweitern, wobei $q_0'' \ll q_0'$ ist. An den Werten für q_0 und q_0', wie sie durch (15) und (16) gegeben sind, würden dadurch jedoch nur ganz geringfügige Änderungen auftreten.

Ich danke Herrn Professor Dr. R. Honerjäger, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und ihren Fortgang durch seine großzügige Unterstützung und sein reges Interesse förderte.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung beim Bau des für diese Arbeit benutzten Spektrometers.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg

Lebenslauf

Ich, Thoms Christian Heinrich Törring, wurde am 5. April 1933 als Sohn des Gewerbeoberlehrers Fritz Törring und seiner Frau Anni, geb. Zachow in Kiel geboren. Ab 1939 wohnten wir in Magdeburg. Dort besuchte ich vier Jahre lang die Grundschule und ab Herbst 1943 die „Otto-von-Guericke-Schule" (Oberschule für Jungen). Gegen Ende des Jahres 1943 wurde die Schule wegen der Luftangriffe auf Magdeburg nach Salzwedel verlegt. Nach Kriegsende fand sich unsere Familie in Rotenburg/Hann., dem Geburtsort meines Vaters, wieder zusammen. Ich besuchte in Rotenburg von 1945 bis zum Frühjahr 1948 die Mittelschule. Dann kam ich auf die „Oberschule für Jungen an der Hermann-Böse-Straße" in Bremen, wo ich im Frühjahr 1952 die Reifeprüfung ablegte. Nach bestandener Aufnahmeprüfung konnte ich im Sommersemester 1952 das Studium der Physik an der Georg-August-Universität zu Göttingen aufnehmen. Zum Sommersemester 1955 ging ich an die Freie Universität Berlin, wo ich im Sommersemester 1956 am II. Physikalischen Institut mit meiner Diplomarbeit begann. Das Diplomexamen bestand ich am 18. 12. 1958. Anschließend begann ich am gleichen Institut mit der Abfassung meiner Doktorarbeit.

Während meines Studiums an beiden Universitäten habe ich bei den folgenden Herren Professoren und Dozenten Vorlesungen und Übungen belegt: Bartels, Becker, Brockmann, Dieminger, Feussner, Glemser, Graeser, Honerjäger, Kopfermann, Krüger, Lassen, Löwerot, Ludwig, Lyra, Meyer, Päsler, Pick, Pohl, Scherhag, Schneider, Severin, Siegel, Stellmacher, Stöckmann, Tamm, v. Weizsäcker.

Vom 1. 10. 1956 bis 28. 2. 1959 war ich als studentische Hilfskraft am II. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin tätig. Am 1. 3. 1959 wurde ich mit der Wahrnehmung der Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten am gleichen Institut beauftragt.